

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-292210

(43)Date of publication of application : 07.11.1995

(51)Int.Cl.

C08L 53/02

C08J 3/24

C08L 21/00

(21)Application number : 06-085050

(71)Applicant : HOKUSHIN IND INC

(22)Date of filing : 22.04.1994

(72)Inventor : ITO MICHIAKI
KATO AKIO

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND ITS APPLICATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic elastomer compsn. which has a high energy- absorbing capability, a low compression permanent set, and an excellent moldability.

CONSTITUTION: This thermoplastic elastomer compsn. is obtd. by dynamically vulcanizing a compsn. comprising 80-20wt.% rubber and 20-80wt.% triblock copolymer which has polystyrene blocks as the hard segments and a vinyl- structured polyisoprene block or a hydrogenated vinyl-structured polyisoprene block as the soft segment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3288530

[Date of registration] 15.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-292210

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/02	L L Y			
C 0 8 J 3/24	C E Q			
C 0 8 L 21/00	L B F			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-85050

(22) 出願日 平成6年(1994)4月22日

(71) 出願人 000242426
北辰工業株式会社
神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

(72) 発明者 伊藤 道明
神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号
北辰工業株式会社内

(72) 発明者 加藤 昭夫
神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号
北辰工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 庄子 幸男

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物およびその用途

(57) 【要約】

【構成】 本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、ハードセグメントにポリスチレンを有しソフトセグメントにビニル構造のポリイソプレン又は該ビニル構造のポリイソプレンを水素添加したものを有するトリブロックコポリマー20ないし80重量%と、ゴム80ないし20重量%を動的加硫してなることを特徴としている。

【効果】 高いエネルギー吸収性能を有し、しかも圧縮永久歪みを小さく抑えることができ、成形性にも優れた熱可塑性エラストマー組成物、及びその好適な用途である、弱電機器用防振材あるいは開閉部材用ストッパーなどの成形品が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 ハードセグメントにポリスチレンを有し、ソフトセグメントにビニル構造のポリイソブレン又はその水素添加物を有するトリブロックコポリマー２０ないし８０重量％と、ゴム８０ないし２０重量％を動的架橋してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項２】 前記トリブロックコポリマーの一部が、スチレンーイソブレンスチレン、スチレンーブタジエンスチレン、スチレンーイソブレンスチレンの水素添加物、及びスチレンーブタジエンスチレンの水素添加物からなるエラストマー群より選ばれた少なくとも１種のエラストマーによって置換されている請求項１記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項３】 請求項１又は２記載の熱可塑性エラストマー組成物からなる弱電機器用防振材。

【請求項４】 所定のスペースを開放状態とする開放位置と、該スペースを閉止状態とする閉止位置との間を往復移動可能に設けられた開閉部材と、前記開放位置の近傍に位置する壁部との間に介在され、前記閉止位置から開放位置へ向けて移動する前記開閉部材と前記壁部との衝撃を吸収する開閉部材用ストッパーであって、請求項１又は２記載の熱可塑性エラストマー組成物からなることを特徴とする開閉部材用ストッパー。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱可塑性ポリスチレン系エラストマーとゴムとを動的架橋してなる熱可塑性エラストマー組成物及びその用途に関するものであって、特に高いエネルギー吸収性能を有する低反発性熱可塑性エラストマー組成物であって、圧縮永久歪を低く抑えられ、成形性にも優れた熱可塑性エラストマー組成物、およびその好適な用途である弱電機器用防振材および開閉部材用ストッパーに関する。

【０００２】

【従来技術及びその問題点】 例えば、ＣＤプレーヤ等の音響機器においては、外部からの振動が機器本体に伝達されないようにするために、防振材が設けられている。この防振材は、高いエネルギー吸収性能をもつこと、すなわち、反発弾性が低いことが要請される。この要請を満足させるために、従来、イポリノルボルネン又はブチルゴムを主成分としたゴム組成物や、イウレタン又はブチルゴムを主成分とした超低硬度組成物、イＰＶＣを主成分としたエラストマー組成物が防振材の材料として使用されている。

【０００３】 しかしながら、防振材として上記イ及びイの材料を使用する場合には、素材の物性を優れたものとするため、加硫工程が必須のものとなる。加硫が施されたゴム成形品は、成型工程においてバリが生じているため、バリ取り工程が必要になり、生産性に劣るという問

題がある。一方、イの材料は、熱可塑性であるため、インジェクション成型が可能であり、成形品にバリが生じないため、バリ取り工程が不要であるという利点はあるものの、架橋構造を有しないため、特に、高温（例えば、７０℃）における圧縮永久歪が大きくなるという問題がある。

【０００４】

【発明の目的】 そこで、本発明の目的は、高いエネルギー吸収性能を有し、しかも、圧縮永久歪を小さく抑えられ、成形性にも優れた熱可塑性エラストマー組成物及びその用途を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前記目的を達成するために提案されたものであって、下記の構成からなることを特徴としている。請求項１の熱可塑性エラストマー組成物は、ハードセグメントにポリスチレンを有し、ソフトセグメントにビニル構造のポリイソブレン又はその水素添加物を有するトリブロックコポリマー２０ないし８０重量％と、ゴム８０ないし２０重量％とを動的架橋してなることを特徴としている。

【０００６】 また、請求項２の熱可塑性エラストマー組成物は、上記トリブロックコポリマーの一部が、スチレンーイソブレンスチレン、スチレンーブタジエンスチレン、スチレンーイソブレンスチレンの水素添加物、及びスチレンーブタジエンスチレンの水素添加物からなるエラストマー群より選ばれた少なくとも１種のエラストマーによって置換されていることを特徴としている。

【０００７】 また、請求項３記載の弱電機器用防振材は、請求項１又は２記載の熱可塑性エラストマー組成物からなることを特徴としている。。さらに、請求項４記載の開閉部材用ストッパーは、所定のスペースを開放状態とする開放位置と該スペースを閉止状態とする閉止位置との間を往復移動可能に設けられた開閉部材と、前記開放位置の近傍に位置する壁部と、の間に介在され前記閉止位置から開放位置へ向けて移動する前記開閉部材と前記壁部との衝撃を吸収する開閉部材用ストッパーであって、請求項１又は２記載の熱可塑性エラストマー組成物からなることを特徴としている。

【０００８】

【発明の具体的な説明】 本発明の最大の技術的特徴は、特定の熱可塑性エラストマーとゴムとを熔融混練させることにより、ゴムを動的架橋させることにある。これにより、得られた熱可塑性エラストマーは、架橋されず、ゴムのみが架橋された状態となり、ゴム粒子が組成物中に微細に分散される。これによって、熱可塑性エラストマーを構成するソフトセグメントの分子回転障害が大きくなり、損失係数が高くなる。すなわち、反発弾性が低くなるという特徴を有する。

【０００９】 また、上記の如く、動的架橋されたゴムが

組成物中に微細に分散されていることにより、熱可塑性エラストマー単独の場合と比べ、圧縮永久歪を小さく抑えられると共に耐溶剤性及び熱軟化温度をも向上させる事ができる。また、得られた組成物は、熱可塑性エラストマーには架橋が施されていないため、熱可塑性を示す。したがって、通常の樹脂用インジェクション等で成型することができ、成形物にバリが発生していないため、バリ取り等の二次加工が不要となる。

【0010】本発明に使用する熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントにポリスチレンを有し、ソフトセグメントにビニル構造のポリイソブレンまたは、その水素添加物を有するトリブロックコポリマー（以下、ビニルSISブロックコポリマーと記す。）である。この場合、ポリイソブレンはシス型であってもトランス型であってもよい。

【0011】このビニルSISブロックコポリマーのステレン含有量は、硬さ、MFR（メルトフロレート）の点で、5ないし50重量%、特に10ないし35重量%であることが好ましい。このようなビニルSISブロックコポリマーとして、商品名「VS-1」、「VS-3」、「HVS-3」（（株）クラレ）を使用できる。このビニルSISブロックコポリマーの使用にあたって、耐熱性、耐候性を特に高める必要がある場合には、ビニルSISブロックコポリマーのソフトセグメントを水素添加したものを使用するのが好ましい。

【0012】なお、ビニルSISブロックコポリマーの一部を、SIS（ステレンーイソブレンーステレン）、SBS（ステレンーブタジエーンステレン）、SEPS（水素添加SIS）、SEBS（水素添加SBS）等のエラストマーに置換することも可能である。また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を形成する材料の一部であるゴムとしては、ソフトセグメントとの相溶性を鑑み、ゴムの溶解パラメータ値（SP値）が7.85ないし8.13のものが好ましい。この範囲のSP値を有するゴムは、例えば、日本ゴム協会発行の「ゴム工業便覧」や同協会発行の「新ゴム技術入門」等の文献に記載されており、これらに記載されているIIR、水素添加ポリブタジエン、シスIR等のゴムの全て使用できるが、損失係数の点でIIR（SP値7.85）を使用するのが好ましい。

【0013】本発明の組成物におけるビニルSISブロックコポリマーの配合割合は、20ないし80重量%、好ましくは、40ないし70重量%であり、ゴムの配合割合は、80ないし20重量%、好ましくは、60ないし30重量%である。このような配合割合とするのは、ビニルSISブロックコポリマー成分の配合割合が80重量%を超えると、得られる組成物の圧縮永久歪みの低減、組成物に対する柔軟性の付与、低硬度化が十分に認められないからであり、また、ビニルSISブロックコポリマーの配合割合が、20重量%未満では、得られる

組成物の成型性、熱可塑性が不十分となり、MFRの低下を引き起こしインジェクションによる成形性が劣り、また、表面粗さの増大、収縮による寸法安定性が劣るからである。

【0014】本発明においては、上記の如く、ゴムを、動的架橋した点に特徴を有している。本発明において動的架橋とは、W. M. FischerやA. Y. Coranらにより開発された手法であり、熱可塑性樹脂のマトリックス中にゴムを高度に架橋させ、しかも、そのゴムを微細に分散させるプロセスのことをいう。

【0015】動的架橋において使用する架橋剤としては、通常、ゴムに対して使用される過酸化化物、樹脂架橋剤、硫黄等が使用でき、具体例としては、架橋剤ハンドブック（大成社発行）に記載されているイオウ等の架橋剤、金属酸化物等の架橋助剤、チウラム系等の架橋促進剤等が挙げられる。一例として、イオウ系の架橋剤を使用する場合は、組成物中のゴム100重量部に対して、架橋剤0.1ないし8重量部、架橋促進剤0.1ないし10重量部、架橋促進助剤0.5ないし10重量部、活性剤0.5ないし10重量部、架橋助剤0.1ないし10重量部の範囲で用いることができる。

【0016】なお、本発明における組成物に、柔軟性（低硬度化）と流動性を向上させる目的で、軟化剤を配合してもよい。軟化剤としては、通常、ゴム等に使用されるものを使用できるが、好ましくは、パラフィン系、ナフテン系等の石油系軟化剤又はこれらの混合物が使用され、その添加量は、ビニルSISブロックコポリマー100重量部に対して200重量部以下の範囲で用い、必要とする硬度により該範囲内で決定される。

【0017】また、本発明における組成物に、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム等の、ゴムや熱可塑性エラストマーに一般的に使用されている充填剤や補強剤を物性に影響を及ぼさない範囲で添加することも可能である。本発明における動的架橋は、各種押出機、パンバリーミキサー、ニーダー、あるいは、これらを組合わせたもの等を使用して、上記各成分を混練することによって行われるが、特に、二軸混練押出機を使用するのが良い。この二軸混練機械としては、 $L/D=15$ 以上、特に、30以上のものを使用するのが良い。各成分を添加する方法は、ビニルSISブロックコポリマーとゴムの両成分に、充填剤、可塑剤、架橋剤の各々を同時に添加する方法、ビニルSISブロックコポリマーとゴムの両成分、充填剤、可塑剤を混練した後、架橋剤を添加する方法のいずれでも良い。

【0018】本発明のゴムは、上記の如く、ビニルSISブロックコポリマー中に分散混合していることが好ましく、分散した状態におけるゴムの平均粒子径は、 $50\mu m$ 以下が好ましい。ゴムの分散粒子径が $50\mu m$ よりも大きいと、弾性、熱可塑性が劣り、圧縮永久歪（CS）等の物性が十分には得られないからである。また、

ビニルSISブロックコポリマー中に十分にゴムを分散させ、その界面を強化して物性や成形性を向上させるために、相溶化剤を用いてもよい。相溶化剤の具体例は、例えば、「高分子加工」1991年 40巻 4号等に記載されているが、大きく分けて、化学反応を伴わないものと伴うものがあるが、両者とも使用できる。

【0019】前者は、通常、ブロックコポリマーやグラフトコポリマーであり、いわゆる、乳化作用を示す。後者は、末端や側鎖に、官能基を有するポリマーやポリマーの末端に重合性基を有する高分子マクロマー等である。本発明においては、末端にグリシジル基、または、カルボキシル基を有する相溶化剤を使用するのが、物性、成型性の向上の点で好ましい。具体例としては、旭化成工業（株）製のタフテックM1943、M1911、M1913（商品名）等を挙げることができる。上記の如く形成された熱可塑性エラストマー組成物は、高いエネルギー吸収性能を有し、しかも、圧縮永久歪を小さく抑えられるので、弱電機器の振動を吸収する防振材に好適に使用できる。ここで、弱電機器とは、主として音響機器、情報機器、ビデオ機器、映像機器等の比較的低電流にて作動する電気機器を意味しており、具体的には、CD、MO、MD、CD-ROM、HDD等を例示できる。

【0020】また、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、開閉部材用ストッパーとして好適に使用することができる。本発明において、開閉部材とは、住宅、自動車等のドア、トラックにおける貨物の収容部である荷物室を形成する部材等を意味するものである。該開閉部材は、住宅の各部屋や、トラックの荷物室等の所定のスペースを開放状態とする開放位置と該スペースを閉止状態とする閉止位置との間を往復移動可能に設けられる。また、前記開放位置の近傍に位置する壁部（住宅の部屋を形成する壁部、トラックのボディ等）、又は、住宅用のドアの前記壁部に対応する部位（トラックの荷物室を形成する部材であって、前記壁部に対応する部位）に、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物によって形成された開閉用ストッパーが設けられている。これにより、所定のスペースを開放状態とするために、開閉部材を閉止位置から開放位置へ向けて移動させても、開閉部材と壁部との衝撃が開閉部材用ストッパーによって十分に吸収されるため、開閉部材の跳ね返りによる危険等が防止される。

【0021】また、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、船の側壁外面に設けてもよい。これにより、船が桟橋に接近する際に、熱可塑性エラストマー組成物は、岸壁に船の側壁が衝突する際のショック及び破損を防止するように機能する。また、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、電車や自動車を車庫に入れる際に、電車や自動車が車庫に直接に当たらないようにするための、ストッパーとしても最適である。

【0022】以下に、本発明の用途を図1ないし図5の実施例を用いて説明する。図1には、本発明をCDプレーヤーの取り付け構造が示されており、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物をダンパー18に使用している。すなわち、CDプレーヤー本体10は、CDプレーヤーケース12の上板14に、ばね16によって弾性的に支持されている。このCDプレーヤー本体10と、CDプレーヤーケース12との間には、ダンパー18が設けられている。このダンパー18の本体は、上記の如く、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物によって形成されており、この本体内に粘性流体20が封入されている。ダンパー18の底部は、その中央部が粘性流体20の内部へ向けて突出した攪拌部19とされており、この攪拌部19の凹部19AにCDプレーヤー本体10から突出された攪拌軸22が挿入されており、攪拌軸22と一体となって、攪拌部19が粘性流体20を攪拌する際の粘性抵抗により、振動を減衰するようになっている。本実施例では、ダンパー18が上記の如く、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物によって形成されているので、振動吸収性能が高く、しかも、圧縮永久歪を小さくできるので、ダンパー18としての機能を十分に発揮し得る。

【0023】なお、上記では、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物を、CDプレーヤー本体10を支持するダンパー18に使用しているが、CDプレーヤーにおいて、ディスクをターンテーブルとによって挟持するクランプに使用してもよい。これにより、クランプは、ディスク駆動時におけるディスクの振動を十分に吸収できる。

【0024】また、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、乗用車の前後輪に用いられるストラットコイル式サスペンションに使用することもできる。すなわち、このサスペンションは、車軸（図示省略）と一体となった外筒の中に、油圧式ショックアブソーバを内蔵した図2に示すストラットアセンブリ24に、スプリング26を組合わせたサスペンションである。本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、バンパラバー28に使用されており、これにより、バンパラバー28が車輪に過大な荷重が加わった場合に変位を押えるストッパーとしての機能を十分に発揮できるようになっている。

【0025】また、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物の用途は、図2のタイプのサスペンションに限定されることなく、種々のストッパー・フロント・サスペンションに使用することができ、路面からの振動を十分に吸収できる。このストッパーは、使用する部位、や振動吸収特性等を考慮して図3（A）ないし（H）等の種々の形状に成形して使用されるものである。なお、特に、図3（G）は、ドアストッパーとしても好適に使用されるものである。

【0026】また、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、乗用車のストッパー・リヤ・サスペンシ

ンに使用することができ、路面からの振動を吸収する性能を十分に発揮できる。このストッパーは、使用する部位、や振動吸収特性等を考慮して図4（A）ないし

（E）に示される種々の形状に成形して使用されるものである。

【0027】また、図5には、トラック用の板ばね30が示されており、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物が、バンパラー32に使用されている。この板ばね30は、トラックの積荷の多少や、前後左右の荷重のバランスの変化があった場合であっても、操縦の安定性を図れるようにするためのものであり、この板ばね30の図5の上方向側に、上記の如く本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物によって形成されたバンパラー32が設けられており、このバンパラー32によって、板ばね30のたわみが、抑えられるようになっている。本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、上記の如く、高い衝撃振動吸収性能を有するため、バンパラー32として十分な機能が発揮される。

【0028】

【実施例】以下に、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

<実施例1>表1に示すゴムの配合物のうち、硫黄と架橋促進剤TTを除いたものをロールで練った。これにより、得られた配合物と、熱可塑性エラストマーとしての（株）クラレ製のHVS-3（商品名）を5：5の重量比率で混合し、二軸混練押出機を用いて、スクリー回転数260rpm、混練温度200℃にて混練し、混練過程の中途から硫黄と架橋促進剤TTを加えて、混練して動的架橋を施した。これにより得られた配合物をペレット状にして、インジェクション成形機にて、シリンダー温度210℃、200℃、190℃、180℃でテストサンプルを成形し、該テストサンプルの伸び、引張強さ等の試験項目について物理試験を行い試験結果を表2に示した。

【0029】<比較例1>熱可塑性エラストマーである（株）クラレ製のHVS-3（商品名）の物理試験を行い、試験結果を表2に示した。

【0030】

表1

ゴムを形成する物質名	配合量 phr
IIR：ポリサーブチルX-2	100
酸化亜鉛	5
硫黄	1.75
ステアリン酸	1
架橋促進剤TT	1
オイルファーネスブラック (HAF)	50
パラフィンオイル	40

【0031】

表2

	E _B	T _B	T _R	CS	H _S	R _S	tan δ	Δm ₀₀
実施例1	800 ↑	64	17	19	35	14	1.51	40
比較例1	800 ↑	130	17	21	52	18	0.89	98

【0032】上記表2において、E_Bは伸び（％）、T_Bは引張強さ（Kgf/cm²）、T_Rは、引裂強さ（Kgf/c

m)、CSは圧縮永久歪(%)、 H_s はJIS A、 R_g は反発弾性(%)、 $\tan \delta$ は損失正接、 Δm_{100} は溶媒としてメチルエチルケトンを使用した場合における浸せき率(%)を示しており、これらの試験は、JIS K 6301にしたがって行った。ただし、 $\tan \delta$ の測定は、非共振強制振動法による動的粘弾性測定システム、具体的には、DDV-25FP(株式会社 オリエンテック製)を用いて、テストサンプルの長手方向両端部を固定して測定した。この測定において、テストサンプルは、幅5.0mm、厚さ2.0mm、長さ30.0mm(ただし、この長さは、治具によって保持される両端部を除いた部位の長さである。)のものを使用し、測定は、周波数5Hz、温度0℃の条件で行った。また、CSの測定は、熱処理温度25℃とし、処理時間を22hrとして行った。

【0033】

【発明の効果】本発明は、上記の如く構成したので、高いエネルギー吸収性能を有し、しかも、圧縮永久歪を小さく抑えられ、成形性にも優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供でき、とくにその好適な用途として、弱電機器用防振材および開閉部材用ストッパーのような成形品を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物をCDプレーヤーのダンパーに使用した場合の実施例を示す断面図である。

【図2】本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物を乗用車の前輪に使用されるストラットコイル式サスペンションに適用した場合の実施例を示す概略構成図である。

【図3】(A)ないし(H)は、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物が使用されたストッパー・フロント・サスペンションまたは、ドアストッパーの形状を示す斜視図である。

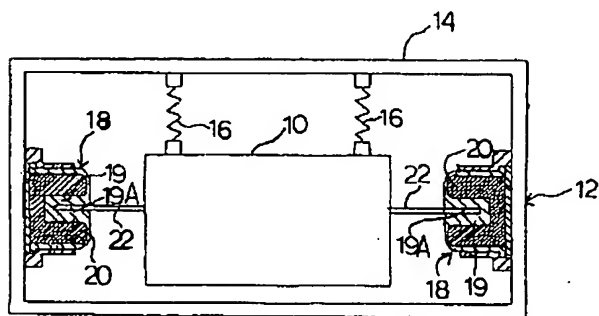
【図4】(A)ないし(E)は、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物が使用されたストッパー・リヤ・サスペンションの形状を示す斜視図である。

【図5】本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物を、トラック用の板ばねのバンパラバーに使用した場合を示す図である。

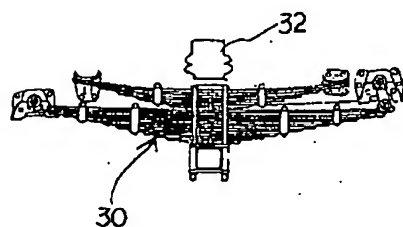
【符号の説明】

- 18 ダンパー
- 28 バンパラバー
- 32 バンパラバー

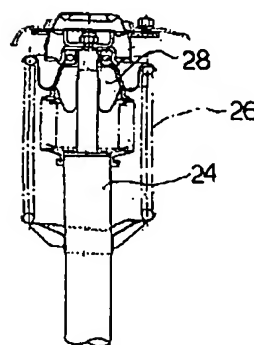
【図1】



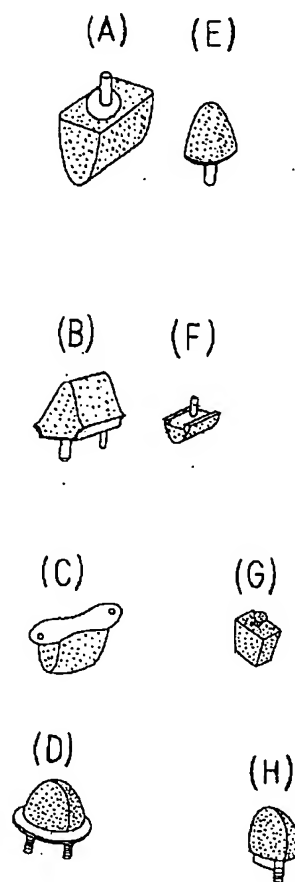
【図5】



【図2】



【図3】



【図 4】

